

日本国特許庁 PCT/JP 2004/004634
JAPAN PATENT OFFICE

31.3.2004

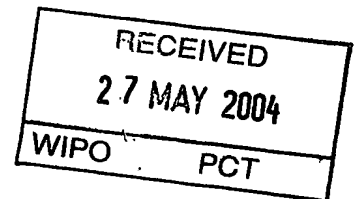
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-097092
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-097092]

出願人 HOYA株式会社
Applicant(s):

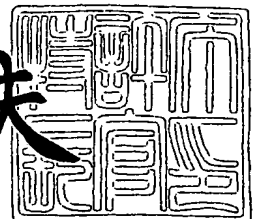


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 H0Y0836

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社
 内

 【氏名】 宅島 克宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 H O Y A 株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091362

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100090136

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 油井 透

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105256

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 清野 仁

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013675

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

異物除去方法、異物除去装置及び異物除去液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 物体に付着した異物に液体を接触させて物体から除去する異物除去方法において、

前記液体として、前記物体に付着した異物に液体を接触させて両者を相対的に移動させたときに、前記異物に働く粘性抵抗が前記異物の物体への付着力より大になるような高い粘度を有する液体を用いることを特徴とする異物除去方法。

【請求項 2】 前記液体の粘度が $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に異物除去方法。

【請求項 3】 物体に付着した異物を除去する異物除去方法において、
 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度を有する液体を前記異物に接触させる工程と、
前記異物に接触させた液体を前記異物とともに前記物体から除去する工程と、
を有することを特徴とする異物除去方法。

【請求項 4】 前記液体を前記物体に対して相対的に移動させる工程を有することを特徴とする請求項 3 に記載の異物除去方法。

【請求項 5】 前記液体の pH が、6 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の異物除去方法。

【請求項 6】 前記物体が基板であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の異物除去方法。

【請求項 7】 前記物体がガラス基板であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の異物除去方法。

【請求項 8】 前記物体表面が、凹凸構造を有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の異物除去方法。

【請求項 9】 前記物体がフォトマスクであることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の異物除去方法。

【請求項 10】 物体に付着した異物を除去するための異物除去装置であって、

前記物体を保持する物体保持手段と、

前記物体表面に $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度を有する液体を供給する液体供給手段と、

前記液体を前記物体に対して相対的に移動させる手段と、
を備えたことを特徴とする異物除去装置。

【請求項 11】 物体に付着した異物に接触させた後にその異物とともに前記物体から除去することによって前記物体に付着した異物を除去する異物除去液であって、

$50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度を有することを特徴とする異物除去液。

【請求項 12】 前記液体は、 pH が 6 以上であることを特徴とする請求項 11 に記載の異物除去液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトリソグラフィや半導体ウエハ等の物体に付着した汚れ等の異物を除去する異物除去方法及びその装置並びに異物除去液に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば、LSI 等の半導体素子や液晶パネル等の製造の際に必要な微細パターン転写のマスクとして用いられるフォトリソグラフィに異物が付着していると、欠陥として転写されてしまう。このため、フォトリソグラフィの製造時には、その重要な工程の 1 つとして異物除去のための洗浄工程が設けられている。

【0003】

フォトリソグラフィ製造時の洗浄工程としては、パターン部が存在しない基板（ガラス基板）の洗浄を行う工程、ガラス基板にパターン部を形成するための金属薄膜を形成した基板（ブランク）の洗浄を行う工程、及びパターンを形成した基板（フォトリソグラフィ）の洗浄を行う工程などがある。

【0004】

これらの洗浄工程に用いられる洗浄方法には、物理洗浄と化学洗浄とがある。

物理洗浄としては、PVA製スポンジを用いて基板表面を擦るスクラブ洗浄、リンス液に圧力を付加した高圧水洗浄、及びkHzからMHzの周波数を用いた超音波洗浄等がある。

【0005】

化学洗浄としては、SPM洗浄（洗浄液； $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 、洗浄温度； $40\sim 100^\circ\text{C}$ ）、APM洗浄（洗浄液； $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、洗浄温度； $\text{RT}\sim 40^\circ\text{C}$ ）などがある（非特許文献1参照）。

【0006】

また、オゾンを溶存させたオゾン水を用いる方法（非特許文献2参照）や電解水を用いる方法も提案されている。また、化学洗浄であるAPM洗浄の洗浄効果を向上させるために、物理洗浄である超音波を併用することもある。なお、これらの洗浄方法は、除去する異物の種類、サイズ、及び付着メカニズムなどに応じて洗浄の具体的条件を適切に選定してやらないと、効率のよい異物除去は困難である。

【0007】

【非特許文献1】 M. Takahashi, H. Handa, and H. Shirai, "The knack for reticle cleaning", Proceeding of Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology VII, SPIE Vol. 4066, pp. 409-415, 2000

【非特許文献2】 Y. S. Son, S. H. Jeong, J. B. Kim and H. S. Kim, "ArF-Half-Tone PSM Cleaning Process Optimization for Next-generation Lithography", Proceeding of Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology VII, SPIE Vol. 4066, pp. 416-423, 2000.

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年におけるパターンの急速な微細化に伴い、フォトマスクに対しても、光が透過する領域（以後、透過部と称する）に $0.15\mu\text{m}$ 以上の異物のないこと等が要求されるようになってきた。さらに、露光光の短波長化に伴い、異物に対する要求は、今後ますます厳しくなる。しかし、上述の従来の物理洗浄や化学洗浄では、このような厳しい要求を満たすことは非常に困難であることが分かってきた。すなわち、上記要請を満たすために洗浄回数を増やす等の対策がなされているが、十分な効果が得られていない。

【0009】

しかも、フォトマスクに形成されたパターン部の微細化に伴い、パターン部間である透過部に洗浄液の流れができにくくなり、その理由からも、洗浄効果が得られなくなってきた。さらには、フォトマスクの解像度を向上させるために、位相シフトマスクという特殊なマスクを用いられるようになってきている。この位相シフトマスクの1種であるハーフトーンマスクにおいては、パターン部となるハーフトーン膜（例：MoSi材をベースとした金属膜）がアルカリ特性を有する液体に耐性が低い。このため、フォトマスクの洗浄で用いるAPM洗浄を長時間行うことができないという問題がある。

【0010】

さらに、ガラス基板を掘り込んで位相シフト効果を得るマスクにおいては、マスクパターンの下部がアンダーカット形状を有している。このアンダーカット部分に異物が存在する場合、フォトマスク表面の異物検査工程では、マスクパターンの下部に隠れて異物として検出されないことがあるが、フォトマスク使用時において露光光の乱れ（散乱・吸収など）を生じさせる問題があるため、アンダーカット部分の異物も除去する必要がある。しかし、上記従来の洗浄を用いるだけでは、この異物を除去することが難しく、さらに、物理洗浄である高圧水洗浄や超音波洗浄を用いると、オーバーハングしているマスクパターンを破壊し、フォトマスクとして品質不良となる問題もある。

【0011】

本発明は、上述の背景のもとでなされたものであり、微細なパターン等に付着

した微細な異物をパターン等を傷つけることなく除去できる異物除去方法及びその装置並びに異物除去液を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決するための手段として、第1の手段は、

物体に付着した異物に液体を接触させて物体から除去する異物除去方法において、

前記液体として、前記物体に付着した異物に液体を接触させて両者を相対的に移動させたときに、前記異物に働く粘性抵抗が前記異物の物体への付着力より大になるような高い粘度を有する液体を用いることを特徴とする異物除去方法である。

第2の手段は

前記液体の粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度であることを特徴とする第1の手段にかかる異物除去方法。

第3の手段は、

物体に付着した異物を除去する異物除去方法において、

$50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度を有する液体を前記異物に接触させる工程と、

前記異物に接触させた液体を前記異物とともに前記物体から除去する工程と、を有することを特徴とする異物除去方法である。

第4の手段は、

前記液体を前記物体に対して相対的に移動させる工程を有することを特徴とする第3の手段にかかる異物除去方法である。

第5の手段は、

前記液体の pH が、6以上であることを特徴とする第1～第4のいずれかの手段にかかる異物除去方法である。

第6の手段は、

前記物体が基板であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の異物除去方法である。

第7の手段は、

前記物体がガラス基板であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の異物除去方法である。

第 8 の手段は、

前記物体表面が凹凸構造を有することを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の異物除去方法である。

第 9 の手段は、

前記物体がフォトマスクであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の異物除去方法である。

第 10 の手段は、

物体に付着した異物を除去するための異物除去装置であって、

前記物体を保持する物体保持手段と、

前記物体表面に $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度を有する液体を供給する液体供給手段と、

前記液体を前記物体に対して相対的に移動させる手段と、

を備えたことを特徴とする異物除去装置である。

第 11 の手段は、

物体に付着した異物に接触させた後にその異物とともに前記物体から除去することによって前記物体に付着した異物を除去する異物除去液であって、

$50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度を有することを特徴とする異物除去液である。

第 12 の手段は、

前記液体の pH が 6 以上であることを特徴とする第 11 の手段にかかる異物除去液である。

【0013】

上述の手段において、異物に接触させる液体として、物体に付着した異物に液体を接触させて両者を相対的に移動させたときに、異物に働く粘性抵抗が異物の物体への付着力より大になるような高い粘度を有する液体を用いることにより、物体に比較的強固に付着していたり、物体表面の微小凹部や、アンダーカット部分などに入り込んで付着しているような、従来の方法では除去できなかったような異物を、物体に何らの影響を与えることなく物体から容易に除去することが可

能になった。この場合、例えば、物体がフォトマスクや半導体ウエハ等の場合で、異物がそれらに付着する微小な異物である場合には、液体の粘度は、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上有することが望ましい。 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上の高い粘度を有する液体を異物に接触させることにより、異物を高粘度を有する液体中に包含し、この液体を異物とともに物体から除去することで従来の洗浄方法では除去できなかったような異物を簡単に除去できる。なお、従来用いられている APM 洗浄（洗浄液； $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 、洗浄温度； $\text{RT}\sim 40^\circ\text{C}$ ）において、 H_2O の粘度は約 $1.01\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (20°C)、約 $0.65\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (40°C) であり、 H_2O_2 および NH_4OH の粘度はいずれも水と同程度であるため、APM 洗浄で用いる洗浄液の粘度は、本発明の方法で用いる液体の粘度とは全く異なるものである。また、従来用いられている SPM 洗浄（洗浄液； $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 、洗浄温度； $40\sim 100^\circ\text{C}$ ）において、 H_2SO_4 (98%) 粘度は $27\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (20°C)、 $14\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (40°C)、 $5.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (80°C) であり、用いる洗浄液はこれと H_2O_2 の混合溶液であることから、SPM 洗浄の洗浄液の粘度は、本発明の方法で用いる液体の粘度とは全く異なるものである。

【0014】

この方法によれば、従来の物理洗浄や化学洗浄で除去できなかったような異物も、容易に除去することが可能になった。すなわち、基板（膜付きの基板、例えばフォトマスクブランク等も含む）、凹凸構造を有する物体、微細パターン、特に、洗浄液が流れがでにくいような微細パターンのパターン部間や、マスクパターンの下部のアンダーカット部分に付着した微細な異物も、パターンを傷つけることなく、容易に除去可能になった。また、耐薬品性の低い材料（例えば、位相シフトマスクのハーフトーン膜）に付着した異物も、容易に除去可能になった。これは、本発明者の新規な発想と、その発想に基づいた実験の結果はじめて解明された事実にもとづく。

【0015】

このような作用効果が得られるのは、以下の理由によるものと考えられている。すなわち、高い粘度の液体を用いることによって、異物に物理洗浄の場合と類似の除去力を作用させることができると考えられる。また、その際に、あくまで

も液体であることから、従来の物理洗浄のように、凹凸を有するパターン等に傷をつけるおそれがないと同時に、パターンの凹凸の隅々まで除去力を作用させて、パターンの窪みや、アンダーカット部分等に付着している異物も容易に除去できるものと考えられる。

【0016】

また、この場合、高粘度の液体を物体に対して相対的に移動させることで、付着した異物をその位置から物理的に脱離させた後に、液体を物体から除去すれば、異物をより効果的に除去できる。高粘度の液体を物体に対して相対的に移動させる方法として、例えば、物体を保持する物体保持手段に回転機構を備えさせる方法や、物体を傾斜させて、重力を利用する方法を用いることができ、物体保持手段の近傍に設けたノズルから液体を物体に向けて噴出させる機構を用いることができる。さらに、その場合、物体保持手段に超音波発生装置を設けて物体に超音波振動を与えるようにしてもよい。物体保持手段に物体を保持する方法としては、たとえば、物体保持手段に減圧吸着機構を設けたり、物体をその外周部で保持する機構（たとえば、4点で支持）を設ける方法が挙げられる。さらには、回転機構を用いずに物体を固定装置によって固定し、その固定装置に超音波発生装置を設けて物体に超音波振動のみを与えるようにしたり、また、液体を移動させるための他の可動手段、例えば、スポンジ等を液体に接触させ、このスポンジを適当な駆動機構で移動させる等の手段を設けてもよい。また、ガラスのゼータポテンシャルが pH6 以上で負に制御しやすいことから、液体の pH を 6 以上にすれば、異物の持つゼータポテンシャルおよびフォトマスク表面を制御することで、物体表面から脱離した異物がフォトマスク表面に再付着することを防止できる。

【0017】

ここで、物体表面とその上に付着している異物とのゼータポテンシャルが異符号（+と-）の場合、物体表面と異物との間に引力が働くが、物体表面と異物とのゼータポテンシャルが同符号（+同士又は-同士）の場合、互いに反発し合うため、異物は物体表面から容易に除去される。このため、高粘度の液体を物体表面上を流動させることにより、異物を物体表面から物理的に脱離し、同時に、液

体の pH を制御して物体表面と異物とのゼータポテンシャルが同符号になるようにすれば、異物の再付着を防止できる。

【0018】

上記液体の粘度は、 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の液体であればよいが、好ましくは、除去対象とする異物の種類や物体表面の状態に応じて適宜選定する。例えば、物体が表面に凹凸構造を有するものであったり、微細パターンを有するものである場合には、その凹凸もしくはパターンのサイズ、配置、形状、あるいは、異物の種類、サイズ、及び付着メカニズム等を考慮して適切な粘度を選定する。

【0019】

例えば、フォトマスクを洗浄する場合には、液体の粘度を $50 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とするのが好ましい。また、より好ましくは $100 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、さらに好ましくは $200 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とする。また、液体の pH も、例えば、物体がガラス基板等の場合には、ガラスのゼータポテンシャルが pH6 以上で負に制御しやすいことから、6 以上が好ましく、より好ましくは 9 以上とする。

【0020】

液体の種類としては、例えば、非イオン系（ノニオン系）界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（ $\text{R}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ）が挙げられる。また、同じ非イオン系であるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルでもよい。さらには、陰イオン系（アニオン系）、両性イオン系、及び陽イオン系（カチオン系）などの界面活性剤を用いてもよい。さらに、ゼータポテンシャルを制御するために、上記界面活性剤にアルカリビルダー（助剤）である水酸化カリウム（ KOH ）を含有させて pH を調節してもよい。また、このアルカリビルダー（助剤）としては、水酸化ナトリウム（ NaOH ）、炭酸ナトリウム、ケイ酸塩、リン酸塩などを用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

（実施例1）

図1は本発明の実施例1にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図1を

参照にしながら実施例 1 にかかる異物除去方法を説明する。実施例 1 の異物除去方法は、フォトマスク 3 を回転処理が可能な物体保持手段（図示省略）に設置後（図 1-A）、高粘度を有する液体 2 を液体供給手段により洗浄対象のフォトマスク 3 の上面に滴下する（図 1-B）。

【0022】

次に、フォトマスク 3 を回転させることで高粘度を有する液体 2 を移動させる（図 1-C）。この時の回転数は、効率良く液体をフォトマスクに対して相対移動させることが可能な回転数に設定した（約 100 rpm）。高粘度を有する液体 2 は、移動しながらフォトマスク 3 に付着する異物 4 を高粘度を有する液体 2 中に含有させて異物 4 を脱離させる。さらに、含有された異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク 3 への再付着が抑制され、かつフォトマスク 3 から除去される（図 1-D）。

【0023】

ここで、フォトマスク 3 を回転させた状態で高粘度を有する液体 2 を滴下しても良い。また、回転数を制御することで、フォトマスク 3 の上面に高粘度を有する液体 2 を滴下し、フォトマスク 3 の周辺部から下面へ高粘度を有する液体 2 を回り込ませることで裏面の洗浄を行うことが可能である。なお、高粘度を有する液体 2 が付着したフォトマスクは、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体 2 を除去し（図 1-E）、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図 1-F）。

【0024】

上記高粘度を有する液体 2 としては、非イオン系（ノニオン系）界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル（ $R-O(CH_2CH_2O)_nH$ ）に、精製水若しくは純水を 250 mPa・s（20℃（使用時とほぼ同等の温度）における粘度）になるように添加し、さらに、アルカリビルダー（助剤）である水酸化カリウム（KOH）を pH が 10 になるように添加して、粘度が 250 mPa・s（20℃）、pH が 10 の液体に調節したものを用いた。

【0025】

実施例 1 の異物除去方法によれば、フォトマスク 3 を回転処理が可能な装置に

設置後、高粘度を有する液体 2 を洗浄対象のフォトマスク 3 の面に滴下し、次に、フォトマスク 3 を回転させることで高粘度を有する液体 2 を移動させるようにした。このため、高粘度を有する液体 2 は、移動しながらフォトマスク 3 に付着する異物 4 を液体 2 中に含有させて異物 4 を脱離させる。さらに、液体 2 に含有した異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク 3 の再付着が抑制され、かつフォトマスク 3 から除去される。

【0026】

この実施例によれば、従来の洗浄（SPM洗浄、APM洗浄）では除去不可能であった異物が除去可能となった。

【0027】

（実施例 2）

図 2 は本発明の実施例 2 にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図 2 を参照にしながら実施例 2 にかかる異物除去方法を説明する。実施例 2 の異物除去方法は、洗浄対象のフォトマスク 3 を、減圧吸着装置等によって固定して回転する物体保持手段（図示を省略）に設置後（図 2-A）、実施例 1 で用いたのと同じ高粘度を有する液体 2 を図示しないノズル等の液体供給手段を通じてフォトマスク 3 の洗浄面に滴下する（図 2-B）。なお、この場合、図示しない超音波発生装置によって物体に超音波振動を与えてもよい。次に、フォトマスク 3 を回転させながら純水リンスなど高粘度を有する液体よりも低粘度の液体を洗浄対象のフォトマスク面に吐出し、高粘度を有する液体 2 を移動させる（図 2-C）。

【0028】

高粘度を有する液体 2 は、移動することでフォトマスク 3 に付着する異物 4 を高粘度を有する液体 2 中に含有させたまま移動させる。さらに、液体 2 に含有された異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク 3 への再付着が抑制される同時にフォトマスク 3 から除去される（図 2-D）。ここで、高粘度を有する液体 2 を回転のみで移動させる方法、あるいは、フォトマスク 3 を回転させた状態で高粘度を有する液体 2 を滴下して移動させる方法でも良く、さらに、純水リンスなどの低粘度液体に圧力、または超音波などを付加することも可能である。

【0029】

また、回転数を制御することでフォトマスク 3 の上面に高粘度を有する液体 2 を吐出し、フォトマスク 3 の周辺部から下面へ高粘度を有する液体 2 を回り込ませる方法を用いてもよい。高粘度を有する液体 2 が付着したフォトマスクは、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体 2 を除去し（図 2-E）、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図 2-F）。

【0030】

実施例 2 の異物除去方法によれば、洗浄するフォトマスク 3 を回転処理が可能な装置に設置後、高粘度を有する液体 2 を洗浄対象のフォトマスク面に滴下し、次に、フォトマスク 3 を回転させながら純水リンスなど高粘度を有する液体よりも低粘度を有する液体を洗浄するフォトマスク面に吐出して、高粘度を有する液体 2 を移動させる。高粘度を有する液体 2 は、移動することでフォトマスク 3 に付着する異物 4 を高粘度を有する液体 2 中に含有させたまま移動させる。さらに、高粘度を有する液体 2 に含有された異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりフォトマスクへ 3 の再付着が抑制されると同時にフォトマスク 3 から除去される。

【0031】

この実施例によれば、低粘度を有する液体を用いることで、多様な異物に対応可能である。すなわち、低粘度を有する液体を用いることにより、除去する異物の種類、サイズ、及び付着メカニズムが複数の場合にも、それに応じて高粘度を有する液体と組み合わせて選定して、効率的に異物を除去することができる。また、低粘度を有する液体に pHコントロール剤としての役割を担わせることにより、効率的に異物の除去・再付着防止が可能となり、さらには、pHをコントロールした状態で異物を含有する高粘度液体を除去可能となる。

【0032】

（実施例 3）

図 3 は本発明の実施例 3 にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図 3 を参照にしながら実施例 3 にかかる異物除去方法を説明する。実施例 3 の異物除去方法は、洗浄対象のフォトマスク 3 を回転処理が可能な物体保持手段（図示を省

略)に設置後(図3-A)、実施例1、実施例2で用いたのと同じ高粘度を有する液体2を液体供給手段により洗浄するフォトマスク面に滴下する(図3-B)。

【0033】

次に、スポンジ5等によるスクラブ洗浄を行うに当たり、フォトマスク3とスポンジ5間に隙間を設け、スポンジ5が非接触状態で高粘度を有する液体2を移動させるようにする(図3-C)。高粘度を有する液体2は、移動することでフォトマスク3に付着する異物4を、高粘度を有する液体2中に含有させたまま移動させる(図3-D)。

【0034】

さらに、高粘度を有する液体2に含有された異物4は、高粘度を有する液体2のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク3への再付着が抑制される同時にフォトマスク3から除去される。また、フォトマスク3とスポンジ5とが非接触なため、スポンジ5等に付着している異物5がフォトマスク3に再付着することも抑制できる。高粘度を有する液体2が付着したフォトマスク3は、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体2を除去し、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する(図3-E)。

【0035】

なお、上記実施例において、フォトマスク3と高粘度を有する液体2とを相対的に移動させる手段としては、フォトマスク3を回転させたり移動させたりする機構、あるいは、スポンジ5を回転させたりフォトマスク3に対して移動させたりする機構、もしくは、移動と回転とを同時に行わせたりする機構を用いることができる。この実施例によれば、高粘度を有する液体とフォトマスクとの相対的な移動速度を細かく制御可能である。すなわち、上述のとおり、回転機構を複数設けることなどにより、あるいは、基板全面に対して動作が可能にすることなどにより、液体をフォトマスクに対して均一に、かつ、細かく移動させることが可能である。

【0036】

(実施例4)

図4は本発明の実施例4にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図4を参照しながら実施例4にかかる異物除去方法を説明する。実施例4の異物除去方法は、洗浄対象のフォトマスク3を回転処理が可能な物体保持手段（図示を省略）に設置後（図4-A）、実施例1～3で用いたのと同じ高粘度を有する液体2を液体供給手段により洗浄対象のフォトマスク3面に滴下する（図4-B）。次に、スポンジ5等によるスクラブ洗浄を行うことで高粘度を有する液体2を移動させる（図4-C）。

【0037】

高粘度を有する液体2は、フォトマスクの回転や、スポンジ5等により移動することで、フォトマスク3に付着した異物4を、高粘度を有する液体2中に含有させたまま移動する。さらに、液体2に含有された異物4は、高粘度を有する液体2のゼータポテンシャル制御によりフォトマスクへ3の再付着が抑制される同時にフォトマスク3から除去される。なお、高粘度を有する液体2が付着したフォトマスク3は、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体2を除去し（図4-D）、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図4-E）。

【0038】

この実施例も上述の実施例3と同様の効果が得られる。なお、上記実施例においては、スポンジ5とフォトマスク3とは接触することとなるが、高粘度を有する液体2を介しており、この高粘度を有する液体2が潤滑剤のような役割をになうので、接触による破損のおそれを効果的に防ぐことができる。

【0039】

（実施例5）

図5は本発明の実施例5にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図5を参照しながら実施例5にかかる異物除去方法を説明する。実施例5の異物除去方法は、ディップ槽1に実施例1～4で用いたのと同じ高粘度を有する液体2を入れる（図5-A）。次に、洗浄対象たるフォトマスク3を液体2に浸漬し、除去する異物4を高粘度を有する液体2中に含有させる（図5-B）。

【0040】

次に、フォトマスク 3 を引き上げることで、高粘度を有する液体 2 を引き上げ方向と逆方向に自重で移動させることで、含有した異物 4 をフォトマスクから脱離させる（図 5-C）。脱離させた異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク 3 への再付着が抑制される同時に高粘度を有する液体中に遊動しながらフォトマスクから除去する（図 5-C）。

【0041】

なお、ここで、フォトマスクを引き上げるのではなく、高粘度を有する液体 2 中でフォトマスクを揺動することでも同じ効果を得ることができる。次に、フォトマスクは、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体 2 を除去し（図 5-D）、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図 5-E）。

【0042】

上記実施例 5 にかかる異物除去方法によれば、高粘度を有する液体中にフォトマスク 3 を浸漬し、引き上げるかまたは揺動させることでフォトマスクに付着した異物 4 を脱離させ、かつ高粘度を有する液体 2 中に遊動させ、さらにゼータポテンシャル制御を行うことでフォトマスクへの再付着を抑制することが可能となる。

【0043】

これにより、従来の洗浄（SPM洗浄、APM洗浄）では除去不可能であった異物が、本実施例の洗浄により除去可能となった。

【0044】

（実施例 6）

図 6 は本発明の実施例 6 にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図 6 を参照しながら実施例 6 にかかる異物除去方法を説明する。実施例 6 の異物除去方法は、ディップ槽 1 に実施例 1～5 で用いたのと同じ高粘度を有する液体 2 を入れる（図 6-A）。次に、洗浄するフォトマスク 3 を高粘度を有する液体 2 に浸漬し、除去する異物を高粘度を有する液体 2 中に含有させる。次に、ディップ槽 1 の高粘度を有する液体 2 を循環させるなどすることにより、上下方向の流れ（流速）を付加する（図 6-B）。

【0045】

高粘度を有する液体2は、含有した異物4をフォトマスク3から流速の方向に向けて脱離させる。脱離した異物4は、高粘度を有する液体2のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク3への再付着が抑制されると同時に高粘度を有する液体2中に遊動しながらフォトマスク3から除去される（図6-C）。

【0046】

ここで、ディップ槽1の高粘度を有する液体2を循環させるなどして、ディップ槽1の下部から上部方向への液体の流れをつくったが、例えば攪拌など、方向に関係なく高粘度を有する液体に流速を付加することでも同じ効果を得ることができる。なお、フォトマスク3は、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体2を除去し（図6-D）、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図6-E）。

【0047】

この実施例は、液体2に流れを付加して、液体2をフォトマスク3に対して相対的に移動させる度合いを大きくできるようにしたので、より効果的な洗浄が可能になる。

【0048】

（実施例7）

図7は本発明の実施例7にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図7を参照にしながら実施例7にかかる異物除去方法を説明する。実施例7の異物除去方法は、フォトマスク3を傾斜させた状態にした後（図7-A）、傾斜したフォトマスク3の上部から実施例1～6で用いたのと同じ高粘度を有する液体2を滴下し（図7-B）、洗浄対象のフォトマスク3の面上を高粘度液体2を移動させる（図7-C）。

【0049】

高粘度を有する液体2は、移動しながらフォトマスク3に付着する異物4を高粘度を有する液体2中に含有することで異物4を脱離させる（図7-D）。さらに、液体2中に含有された異物4は、液体2のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク3への再付着が抑制され、かつ傾斜下部へ移動することでフォトマス

ク 3 から除去される。ここで、異物 4 の移動を加速させるために、フォトマスク 3 の傾斜角度を変更したり、フォトマスク 3 に付着する異物 4 を下面に変更したり、さらに、純水リンスなど高粘度を有する液体 2 よりも低粘度の液体を併用することも可能である（図 7-G、H）。

【0050】

なお、高粘度を有する液体 2 が付着したフォトマスク 3 は、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体 2 を除去（図 7-E）し、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図 7-F）。

【0051】

上記実施例 7 の異物除去方法によれば、フォトマスク 3 を傾斜させた状態にした後、傾斜したフォトマスク 3 の上部から高粘度を有する液体 2 を滴下し、洗浄対象のフォトマスク面上を高粘度液体 2 を移動させる。高粘度液体 2 は、移動しながらフォトマスク 3 に付着する異物 4 を高粘度液体 2 中に含有し、異物 4 を脱離させ、さらにゼータポテンシャル制御を行うことでフォトマスク 3 への再付着を抑制することが可能となる。

【0052】

この実施例によれば、異物および高粘度液体の移動を、重力を利用して行うため、簡単な装置で実施可能となり、基板の大型化にも容易に対応可能となる。

【0053】

（実施例 8）

図 8 は本発明の実施例 8 にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図 8 を参照にしながら実施例 8 にかかる異物除去方法を説明する。実施例 8 の異物除去方法は、洗浄対象のフォトマスク 3 の面を上側に向けた状態にした後（図 8-A）、実施例 1～7 で用いたのと同じ高粘度を有する液体 2 を滴下する（図 8-B）。

【0054】

次に、純水リンスなど高粘度を有する液体よりも低粘度の液体を洗浄対象のフォトマスク 3 の面上に吐出し（図 8-C）、高粘度を有する液体 2 を移動させる。高粘度を有する液体 2 は、移動しながらフォトマスク 3 に付着する異物 4 を高

粘度を有する液体 2 中に含有させることで異物 4 を脱離させる。さらに、液体 2 に含有された異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク 3 への再付着が抑制され、かつフォトマスク 3 から除去される。

【0055】

ここで、純水リンスなどの低粘度の液体に圧力、または超音波なども付加することも可能である。なお、高粘度を有する液体 2 が付着したフォトマスク 3 は、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体 2 を除去し（図 8-D）、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図 8-E）。

【0056】

実施例 8 の異物除去方法によれば、洗浄対象のフォトマスク 3 の面を上側に向く状態にした後、高粘度を有する液体 2 を滴下し、次に、純水リンスなど高粘度を有する液体よりも低粘度の液体を洗浄するフォトマスク面に吐出し、高粘度を有する液体 2 を移動させる。このため、高粘度を有する液体 2 は、移動しながらフォトマスク 3 に付着する異物 4 を高粘度を有する液体 2 中に含有させて異物 4 を脱離させ、さらにゼータポテンシャル制御を行うことでフォトマスク 3 への再付着を抑制している。

【0057】

この実施例によれば、低粘度を有する液体を用いることで、多様な異物に対応可能となる。

【0058】

（実施例 9）

図 9 は本発明の実施例 9 にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図 9 を参照にしながら実施例 9 にかかる異物除去方法を説明する。実施例 9 の異物除去方法は、洗浄対象のフォトマスク 3 の面を下側に向く状態にした後（図 9-A）、実施例 1～8 で用いたのと同じ高粘度を有する液体 2 を吐出する（図 9-B）。次に、純水リンスなど高粘度を有する液体 2 よりも低粘度を有する液体をフォトマスク 3 の洗浄面に吐出し、高粘度を有する液体 2 を移動させる（図 9-C）。高粘度を有する液体 2 は、移動し、かつフォトマスク 3 から離れる。これにより、高粘度を有する液体 2 中に含まれたまま異物が除去される（図 9-D）。

【0059】

さらに、液体2中に含有された異物4は、液体2のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク3への再付着が抑制される同時にフォトマスク3から引き離される。ここで、純水リンスなどの低粘度を有する液体に圧力、または超音波などを付加することも可能である。また、フォトマスク3の上面に高粘度を有する液体2を吐出することも可能であり、かつフォトマスク3の上面に高粘度を有する液体2を吐出し、フォトマスク3の周辺部から下面へ高粘度を有する液体2を回り込ませる方法でもよい。高粘度を有する液体2が付着したフォトマスク3は、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体2を除去し、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する（図9-E）。

【0060】

実施例9の異物除去方法によれば、洗浄するフォトマスク3の面が下側に向く状態にした後、高粘度を有する液体2を吐出し、純水リンスなどの低粘度液体をフォトマスク3の洗浄面に吐出し、高粘度を有する液体2を移動させるようにしている。これにより、高粘度を有する液体2は、移動し、かつフォトマスク3から離れることで高粘度を有する液体2中に含有されたまま異物4を除去する。さらに、含有した異物4は、高粘度を有する液体2のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク3への再付着が抑制される同時にフォトマスクから除去される。

【0061】

この実施例によれば、異物および高粘度液体の移動を、重力を利用して行うため、簡単な装置で実施可能となる。

【0062】

（実施例10）

図10は本発明の実施例10にかかる異物除去方法の説明図である。以下、図10を参照にしながら実施例10にかかる異物除去方法を説明する。実施例10の異物除去方法は、ガラス基板30に段差31を設けることで位相シフト効果を得るマスクに上述の実施例2の方法を適用した例である。

【0063】

ガラス基板30に段差31を設けることで位相シフト効果を得るマスクにおけ

る段差 31 に異物 4 が付着している場合 (図 10-A)、ガラス基板 30 を回転処理が可能な物体保持手段に設置後、高粘度を有する液体 2 をガラス基板 30 の表面に滴下する (図 10-B)。ガラス基板 30 の段差 31 に液体 2 が入り込むことで、液体 2 内に異物 4 が取り込まれる (図 10-C)。

【0064】

次に、ガラス基板 30 を回転させながら純水リンスなど液体 2 よりも低粘度の液体をガラス基板 30 の表面に吐出し、液体 2 を移動させる (図 10-D)。液体 2 が移動することでガラス基板 30 の段差 31 に付着する異物 4 が液体 2 中に取り込まれたまま移動させられる。さらに、液体 2 中に取り込まれた異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりガラス基板 30 にへの再付着が抑制される同時にガラス基板 30 から除去される (図 10-E)。

【0065】

高粘度を有する液体 2 が付着したガラス基板 30 は、純水などでリンスすることで高粘度を有する液体 2 を除去し、従来の洗浄方法を用いて洗浄、リンス、及び乾燥などを実施する (図 10-F)。ここで、高粘度を有する液体 2 を回転のみで移動させる方法、ガラス基板 30 を回転させた状態で高粘度を有する液体 2 を滴下して移動させる方法でも良く、さらに、純水リンスなどの低粘度を有する液体に圧力、または超音波など物理洗浄などを付加することも可能である。

【0066】

また、回転数を制御することでガラス基板 30 の上面に高粘度を有する液体 2 を吐出し、ガラス基板 30 の周辺部から下面へ高粘度を有する液体 2 を回り込ませる方法を用いてもよい。なお、ガラス基板に段差を設けることで位相シフト効果を得るマスクに実施例 2 を適用した場合について記載したが、実施例 1 又は実施例 3 から実施例 9 を適用しても問題ない。

【0067】

なお、上述の実施例は、すべて室温で行ったため、用いた高粘度を有する液体の粘度は、 $250 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度である。また、上述の実施例では、高粘度を有する液体の粘度を調整するのに、高粘度の液体を低粘度の精製水や純水で希釈することで行ったが、これは、例えば、液体の温度を制御して粘度を変動させるこ

とで調整することもできる。この場合、液体の温度制御は、ディップ槽の温度を調整してもよいし、滴下する前の液体の温度を制御してもよいし、基板の温度を制御することで間接的に制御してもよい。すなわち、液体の粘度は、異物を除去するのに用いる際の温度において、適切な粘度となるように設定すればよい。

【0068】

さらに、高粘度を有する液体の粘度を制御する方法としては、高粘度を有する液体を基板と接触させる前、直前、及び接触と同時に高粘度を有する液体よりも粘度の低い液体と混合させることで、高粘度を有する液体を必要とする粘度に制御してもよい。また、高粘度液体と純水等の低粘度液体との混合方法としては、バッファータンクで混合させたり、高粘度液体と低粘度液体とをそれぞれノズルから噴出させて基板と接触させる前に混合させたり、高粘度液体と低粘度液体とをそれぞれノズルから噴出させて基板面に供給し、基板上で混合させるなどしてもよい。

【0069】

また、高粘度を有する液体の粘度、pH、異物除去の具体的手法などを、上述の各実施例でその具体例を掲げたように、除去する異物の種類、サイズ、及び付着メカニズムなどに応じて適切に選定することで、効率のよい異物除去が可能となる。

【0070】

また、上述の実施例では、本発明を、半導体、液晶などの製造工程で使用するフォトリソの洗浄に適用した例を述べたが、本発明は、半導体用ウェハの洗浄、特に研磨工程であるCMP (Chemical Mechanical Polishing) 後洗浄、及び液晶基板などへの適用も可能であることはもちろんである。

【0071】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、50 mPa・s以上の粘度を有する液体を前記異物に接触させ、異物とともに物体から除去することを特徴とし、これにより、微細なパターン等に付着した微細な異物をパターン等を傷つけることなく除去

できる異物除去方法を得ているものである。

【図面の簡単な説明】

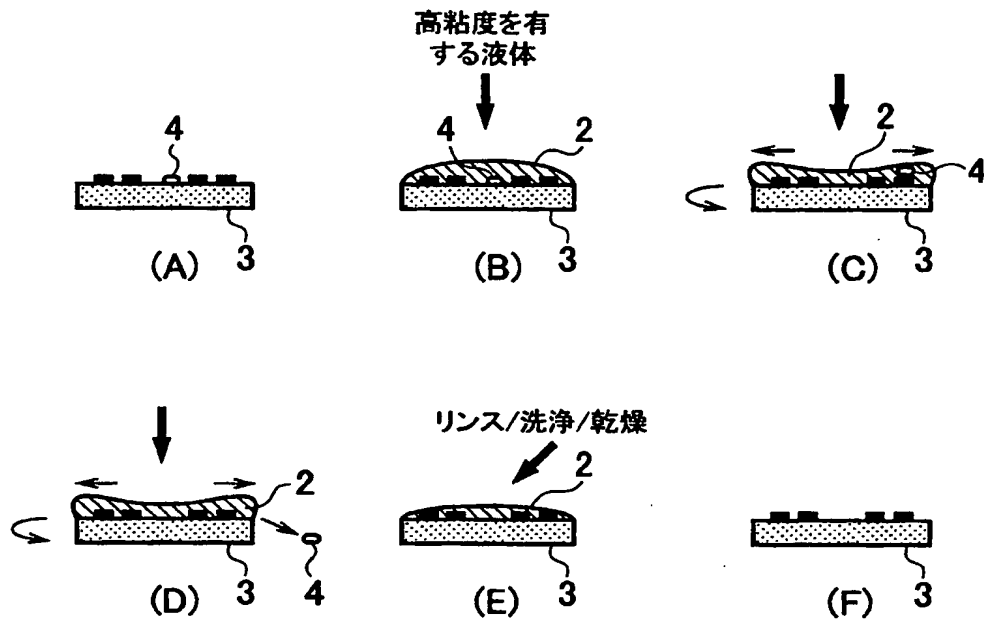
- 【図 1】 本発明の実施例 1 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 2】 本発明の実施例 2 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 3】 本発明の実施例 3 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 4】 本発明の実施例 4 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 5】 本発明の実施例 5 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 6】 本発明の実施例 6 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 7】 本発明の実施例 7 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 8】 本発明の実施例 8 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 9】 本発明の実施例 9 にかかる異物除去方法の説明図である。
- 【図 10】 本発明の実施例 10 にかかる異物除去方法の説明図である。

【符号の説明】

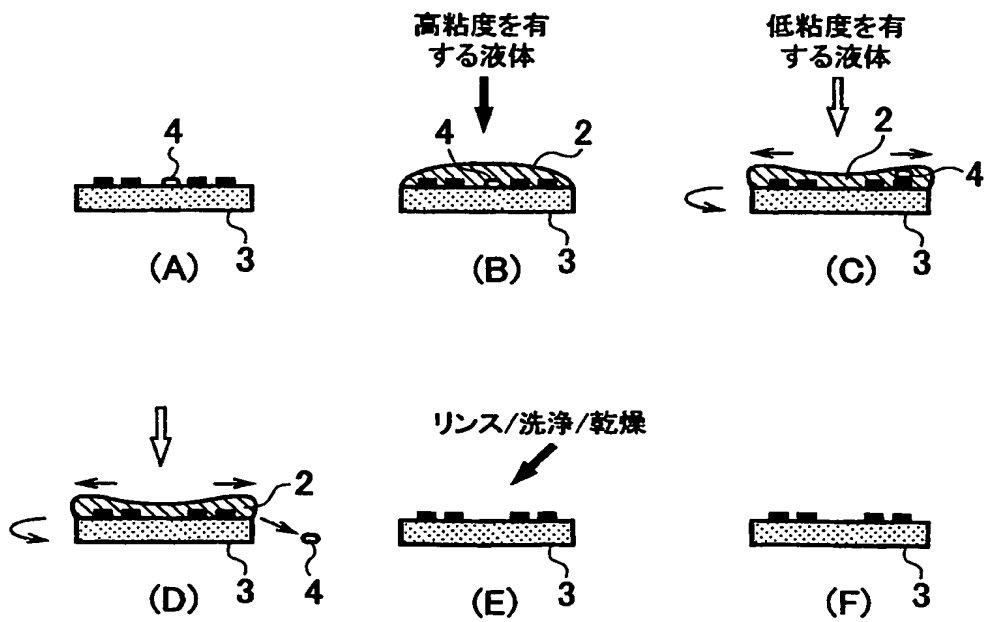
1…ディップ槽、2…高粘度を有する液体、3…フォトマスク。

【書類名】 図面

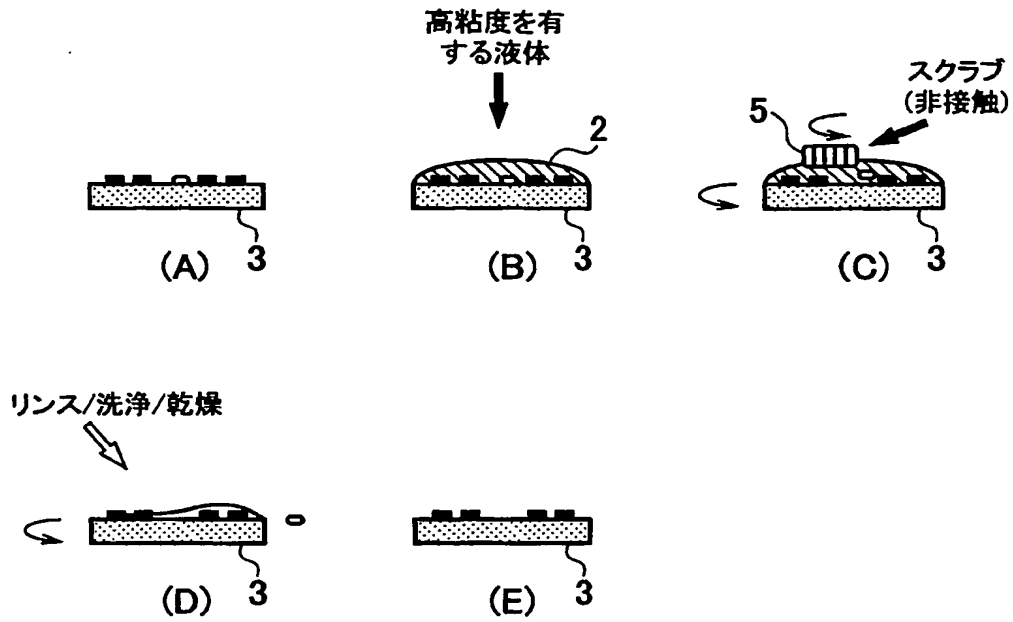
【図 1】



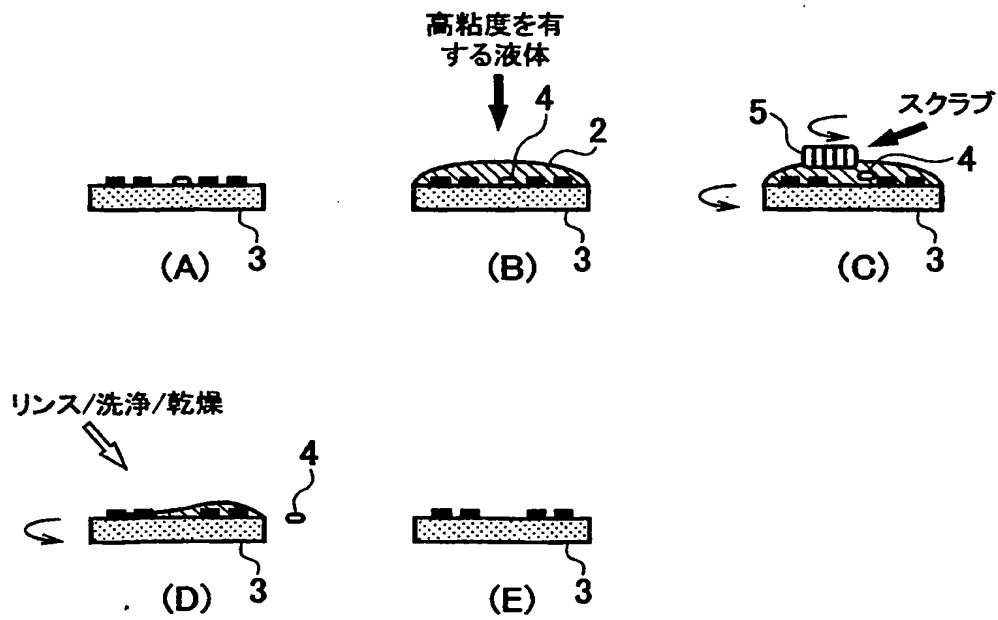
【図 2】



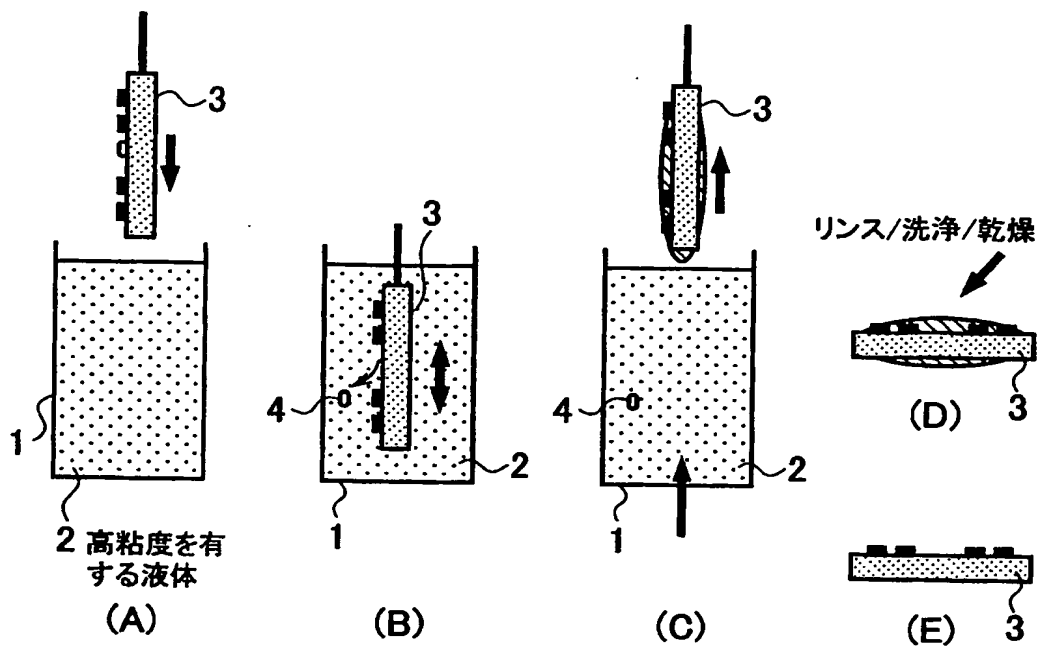
【図 3】



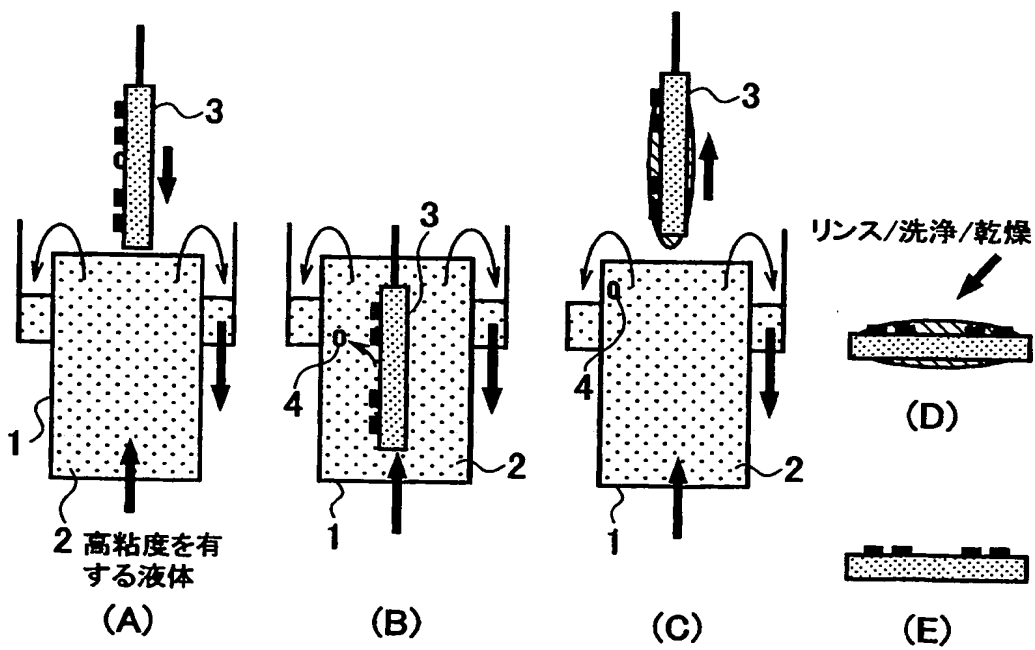
【図 4】



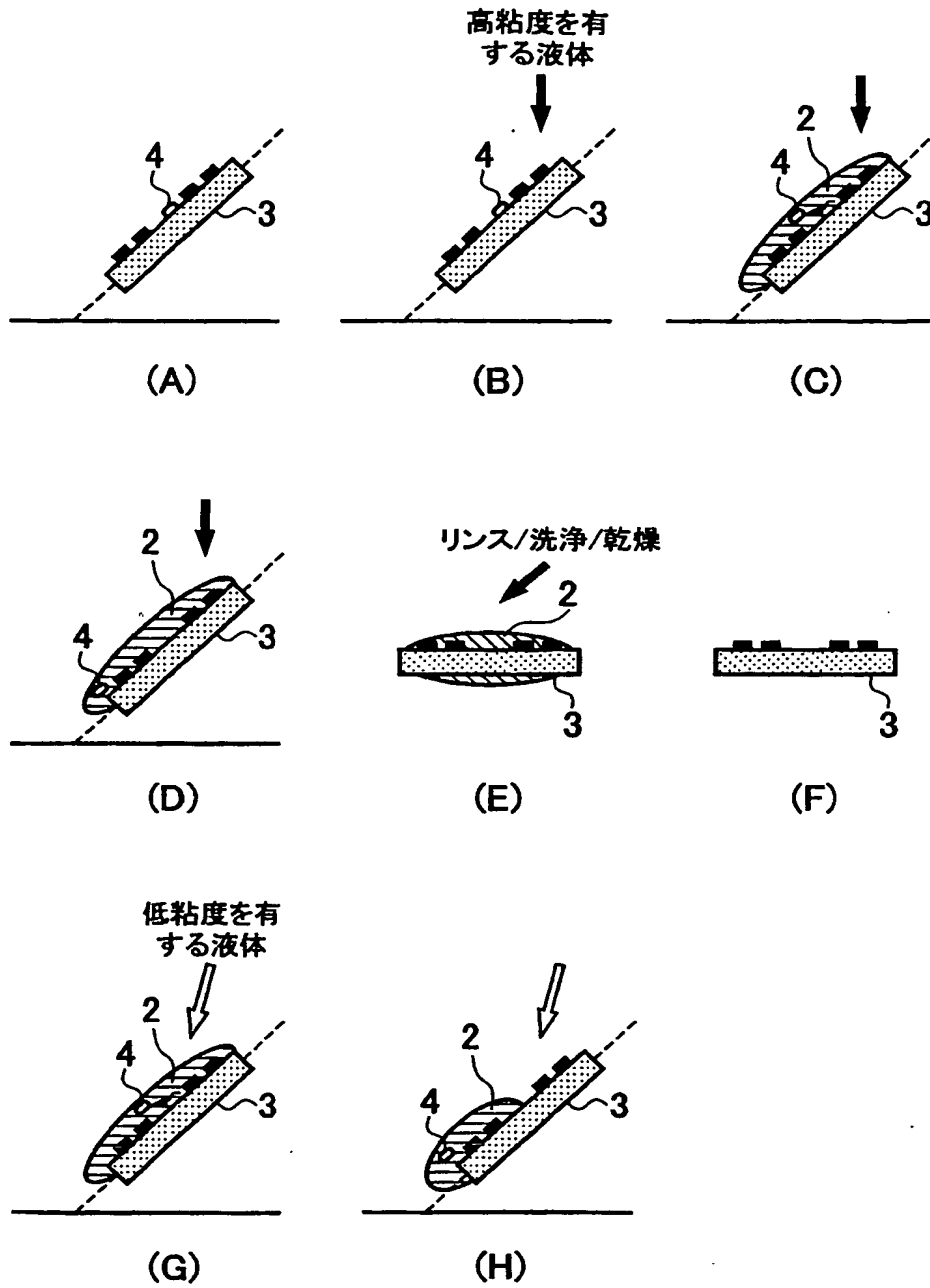
【図 5】



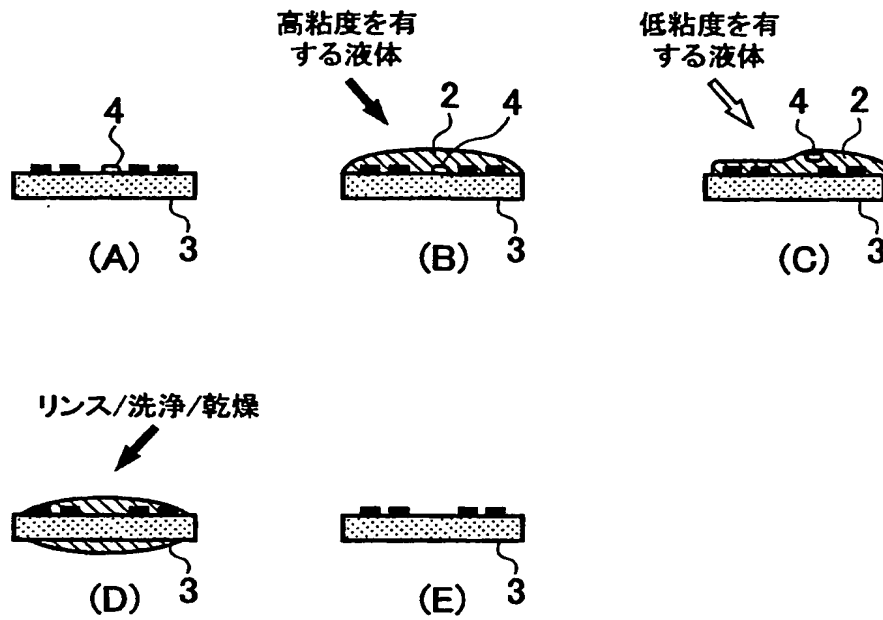
【図 6】



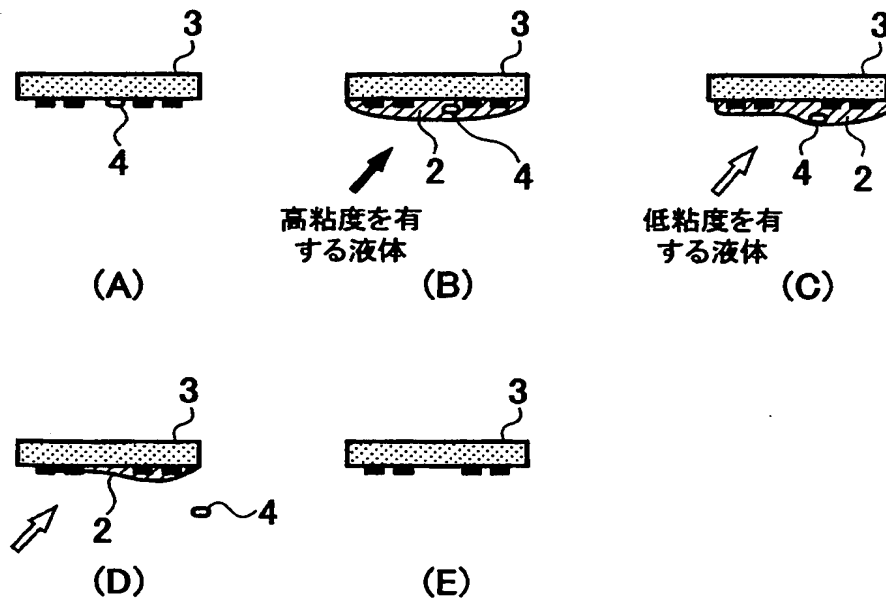
【図 7】



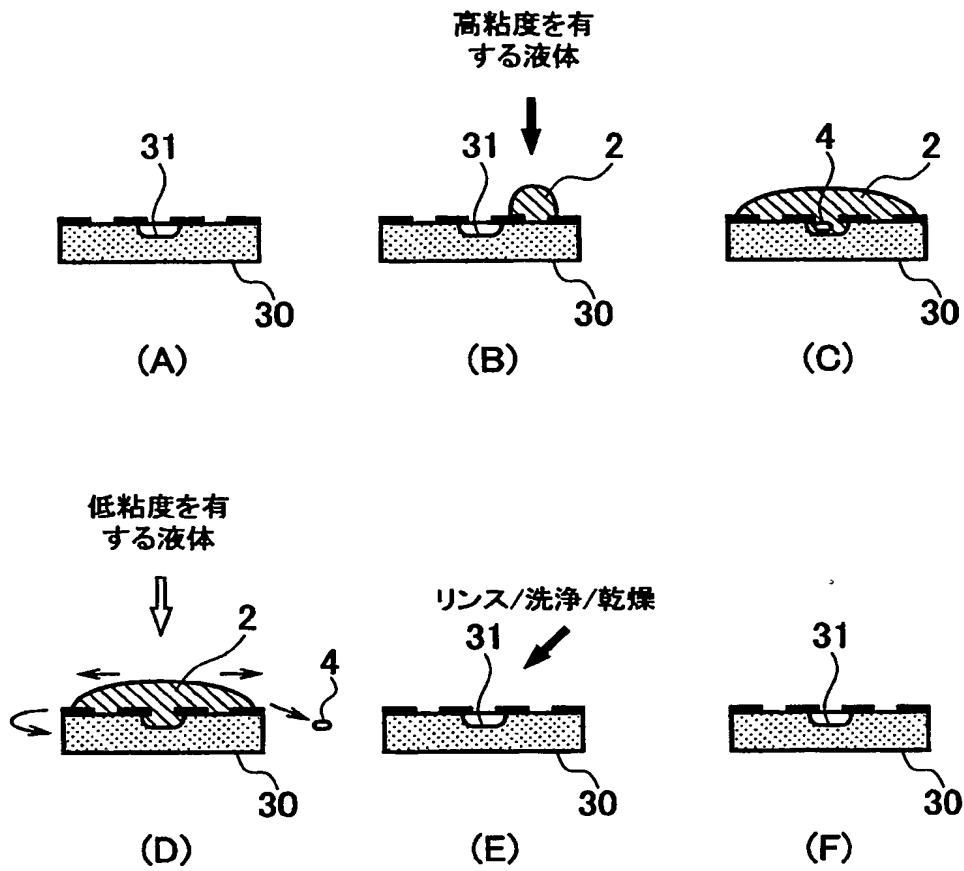
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微細なパターン等に付着した微細な異物を、パターン等を傷つけることなく除去できる異物除去方法を提供する。

【解決手段】 フォトマスク 3 を回転処理が可能な物体保持手段に設置後、高粘度を有する液体 2 を液体供給手段により洗浄対象のフォトマスク 3 の上面に滴下する。次に、フォトマスク 3 を回転させることで高粘度を有する液体 2 を移動させる。高粘度を有する液体 2 は、移動しながらフォトマスク 3 に付着する異物 4 を高粘度を有する液体 2 中に含有させて異物 4 を脱離させる。さらに、含有された異物 4 は、高粘度を有する液体 2 のゼータポテンシャル制御によりフォトマスク 3 への再付着が抑制され、かつフォトマスク 3 から除去される。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 7 0 9 2
受付番号	5 0 3 0 0 5 3 6 4 6 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 7 0 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 1 3 2 6 3]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号
氏 名	H O Y A 株式会社